

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/035, 7/48, 7/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/00663 (43) Date de publication internationale: 9 janvier 1997 (09.01.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00929</p> <p>(22) Date de dépôt international: 17 juin 1996 (17.06.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/07428 21 juin 1995 (21.06.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MOUGIN, Nathalie [FR/FR]; 28, rue Merlin, F-75011 Paris (FR). MONDET, Jean [FR/FR]; 90, rue Roger-Lemaire, F-92583 Clichy Cédex (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CA, JP, US.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: COMPOSITION INCLUDING A DISPERSION OF POLYMERIC PARTICLES IN A NON-AQUEOUS MEDIUM</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION COMPRENANT UNE DISPERSION DE PARTICULES DE POLYMERES DANS UN MILIEU NON AQUEUX</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The use of a dispersion of surface-stabilised polymeric particles in a non-aqueous medium for preparing a cosmetic, cleansing or pharmaceutical composition is disclosed. A composition containing said dispersion of polymeric particles is also disclosed.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a trait à l'utilisation d'une dispersion de particules de polymère stabilisé en surface dans un milieu non aqueux, dans une composition cosmétique, hygiénique ou pharmaceutique. L'invention concerne également la composition comprenant ladite dispersion de particules de polymères.</p>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-501005

(43) 公表日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl.⁸

A 6 1 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

F I

A 6 1 K 7/00

J

9271-4C

W

7/48

9271-4C

7/48

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平9-503614
(86) (22) 出願日 平成8年(1996) 6月17日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 2月20日
(86) 国際出願番号 P C T / F R 9 6 / 0 0 9 2 9
(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 0 6 6 3
(87) 国際公開日 平成9年(1997) 1月9日
(31) 優先権主張番号 9 5 / 0 7 4 2 8
(32) 優先日 1995年6月21日
(33) 優先権主張国 フランス (F R)
(81) 指定国 C A , J P , U S

(71) 出願人 ロレアル
フランス国 75008 パリ リュ ルワヤ
ル 14
(72) 発明者 ムーギン, ナタリー
フランス国 75011 パリ リュ メルリ
ン 28
(72) 発明者 モンド, ジャン
フランス国 92583 クリッシー セデッ
クス リュ ロジャーールマルル 90
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水性媒体中にポリマー粒子を分散させた組成物

(57) 【要約】

化粧品用、洗浄用、または製薬用組成物の調製において、非水性媒体中に、界面が安定したポリマー粒子を分散させた分散物を使用することを開示する。また、該ポリマー粒子の分散物を含有する組成物を開示する。

【特許請求の範囲】

1. 化粧品、製薬および／または衛生的に許容可能な媒体中に、非水性媒体中で安定剤により界面で安定化された少なくとも1つのポリマーの粒子の分散物を含有させてなる組成物であって、

a) 非水性媒体が、

－ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが $17 \text{ (MP a)}^{1/2}$ 未満の非水性液状化合物、

－または、ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが $20 \text{ (MP a)}^{1/2}$ 以下のモノアルコール、

－または、それらの混合物、

からなるグループから選択される少なくとも1つの非水性液状化合物からなり、
また、

b)

－ (i) 非水性媒体が、少なくとも1つのシリコーン油を含有する場合、安定剤は、ポリオルガノシロキサン型の少なくとも1つのブロックおよびラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステル of the 少なくとも1つのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーからなるグループから選択され、

－ (i i) 非水性媒体が、シリコーン油を含有しない場合、安定剤は：

－ (a) 少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックおよび少なくとも1つのラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステルのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー、

－ (b) $C_8 - C_{30}$ のアルコールのメタクリレートまたはアクリレート、および $C_1 - C_4$ のアルコールのメタクリレートまたはアクリレートのコポリマー、

－ (c) 水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロック、およびポリエステルまたはポリエーテルまたはビニルまたはアクリルポリマーの少なくとも1つのブロック、またはそれらの混合物を含有する、

連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー：

からなるグループから選択される、

ことを特徴とする組成物。

2. 界面が安定化したポリマー粒子が、球形の粒子であり、平均直径が5～600nmであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

3. 界面が安定化したポリマーが、ラジカルポリマー、重縮合物、および／または天然由来のポリマーから選択されることを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

4. 安定化したポリマーが、架橋しているものであることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

5. 安定化したポリマーが、架橋されていてもよい、アクリルまたはビニルのコポリマーまたはホモポリマーから選択されることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の組成物。

6. 安定化したポリマーが、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、およびポリ-tert-ブチル-アクリレートから選択されることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

7. 分散物が、可塑剤をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

8. ハンセンの溶解スペースによる包括的な溶解パラメータが、 $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下のモノアルコールが、少なくとも6の炭素原子を有する脂肪族脂肪モノアルコールで形成されるグループから選択されることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

9. ハンセンの溶解スペースによる包括的な溶解パラメータが、 $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 未満の非水性の液状化合物が、天然物または合成物、炭素をベースとしたもの、炭化水素、フッ化および／またはシリコン油の単独物または混合物；エステル；ケトン；エーテル；揮発性であってもよい直鎖状、分枝状および／または環式のアルカンから選択されることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

10. ハンセンの溶解スペースによる包括的な溶解パラメータが、17 (MPa)^{1/2} 未満の非水性の液状化合物が、6を越える炭素原子を有する、直鎖状、分枝状または環式のエステル、6を越える炭素原子を有するエーテル、および6を越える炭素原子を有するケトンからなるグループから選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

11. ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロックを含有する、連鎖状の安定したコポリマーが、ポリスチレン/ポリイソプレン、ポリスチレン/ポリブタジエン、ポリスチレン/コポリ (エチレン-ブチレン)、およびポリスチレン/コポリ (エチレン/プロピレン) の連鎖状のコポリマーから選択されることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

12. 少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックと、少なくとも1つのラジカルポリマーのブロックを含有する、グラフトした安定したポリマーが、アクリル/シリコーン型のグラフトしたコポリマーにより形成されるグループから選択されることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

13. 少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックと、少なくとも1つのポリエーテルを含有する、グラフトした安定したポリマーが、ジメチコーンのコポリオールとラウリルジメチコーンにより形成されるグループから選択さ

れることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

14. 水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロックと、少なくとも1つのアクリルポリマーのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーが、ポリ (メタクリル酸メチル) 骨格、およびポリイソブチレングラフトを含有する、ポリ (メタクリル酸メチル) /ポリイソブチレンの二連または三連のコポリマーまたはグラフトしたコポリマーからなるグループから選択されることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

15. 水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロックと、少なくとも1つのポリエーテルのブロックを含有する、連鎖状またはグ

ラフトしたブロックコポリマーが、ポリオキシエチレン／ポリブタジエンまたはポリオキシエチレン／ポリイソブチレンの二連または三連のコポリマーからなるグループから選択されることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

16. 安定剤が、安定してポリマーを形成する最初のモノマーに対し、2-30重量%、好ましくは、5-20重量%の割合で分散物中に存在していることを特徴とする請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

17. 炭化水素をベースとしたまたはシリコンをベースとしたペースト状の脂肪物質、ガム、油、ロウにより形成されるグループから選択される脂肪物質を、さらに含有することを特徴とする請求項1ないし16のいずれか1項に記載の組成物。

18. 顔料、フィラー、および／または真珠光沢剤をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項に記載の組成物。

19. 皮膚またはケラチン物質のメイクアップまたは手入れ用の組成物、または髪用組成物、または日光組成物の形態であることを特徴とする請求項1ないし18のいずれか1項に記載の組成物。

20. 化粧品用、製薬用および／または衛生用の組成物中、またはそれらの調製への、非水性媒体中で安定剤により界面で安定化した少なくとも1つのポリマーの粒子分散物の使用において、

a) 非水性媒体が、

—ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが $17 \text{ (MP a)}^{1/2}$ 未満の非水性液状化合物、

—または、ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが $20 \text{ (MP a)}^{1/2}$ 以下のモノアルコール、

—または、それらの混合物、

からなるグループから選択される少なくとも1つの非水性液状化合物からなり、また、

b)

— (i) 非水性媒体が、少なくとも1つのシリコン油を含有する場合、安定剤は、少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックおよび少なくとも1つのラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステルブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーからなるグループから選択され、

— (ii) 非水性媒体が、シリコン油を含有しない場合、安定剤は、

— (a) 少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックおよび少なくとも1つのラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステルのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー、

— (b) C_8-C_{30} のアルコールのメタクリレートまたはアクリレート、および C_1-C_4 のアルコールのメタクリレートまたはアクリレートのコポリマー、

— (c) 水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1

つのブロック、およびポリエステルまたはポリエーテルまたはビニルまたはアクリルポリマーの少なくとも1つのブロック、またはそれらの混合物を含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー；

からなるグループから選択される、

ことを特徴とする使用。

21. 非水性媒体中で、安定剤により界面で安定化した少なくとも1つの非皮膜形成ポリマーの粒子の分散物の使用において、

a) 非水性媒体が、

—ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが $17 \text{ (MP a)}^{1/2}$ 未満の非水性液状化合物、

—または、ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが $20 \text{ (MP a)}^{1/2}$ 以下のモノアルコール、

—または、それらの混合物、

からなるグループから選択される少なくとも1つの非水性液状化合物からなり、

また、

b)

— (i) 非水性媒体が、少なくとも1つのシリコーン油を含有する場合、安定剤は、少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックおよび少なくとも1つのラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステルブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーからなるグループから選択され、

— (ii) 非水性媒体が、シリコーン油を含有しない場合、安定剤は、

— (a) 少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックおよび少なくとも1つのラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステルのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー、

— (b) C_8-C_{30} のアルコールのメタクリレートまたはアクリレート、および C_1-C_4 のアルコールのメタクリレートまたはアクリレートのコポリマー、

— (c) 水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロック、およびポリエステルまたはポリエーテルまたはビニルまたはアクリルポリマーの少なくとも1つのブロック、またはそれらの混合物を含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー：

からなるグループから選択される、

ことを特徴とする、化粧品用、衛生用、または製薬用の組成物のフィラーとしての使用。

【発明の詳細な説明】

非水性媒体中にポリマー粒子を分散させた組成物

本発明は、非水性媒体中に分散するポリマー粒子の分散物を含有する、化粧品用、製薬用または衛生用組成物、並びに、化粧品用、製薬用または衛生用組成物に、このような分散物を使用することに関する。

化粧品において、有機媒体、例えば、低級アルコール、または芳香族または脂肪族炭化水素に、ナノメートルサイズのポリマー粒子の分散物を使用することは公知である。この場合、ポリマー類は、通常、皮膜形成剤として、メイクアップ製品、例えば、マスカラ、アイライナー、アイシャドウ、またはネイルラッカーに使用される。これらのポリマー粒子の分散物を混合して後に得られる化粧品用組成物は、必ずしも、十分に安定したものではなかった。また、低級モノアルコール、または脂肪族または芳香族炭化水素からなる媒体中の有機ポリマー分散物をベースとしたメイクアップ組成物は、日本国特許公開第78 94041号にて公知である。さらに、ポリ-tert-ブチル-アクリレートとポリメチルメタクリレートとをベースとしたブロックコポリマーで安定させた、アルコール媒体中のアクリル酸ポリマーの分散物も、国際特許公開第95/09074号にて公知である。

本出願人は、驚くべきことに、以下に定義される特定の安定剤により、多くの種類の非水性媒体中で安定化したポリマー粒子の新規の分散物を見いだした。本発明の目的は、粒子が非水性媒体中に分散している場合に、塊を形成することなく、初期の形態を維持したままの粒子の分散物を提供することにある。

よって、本発明の主題の一つは、化粧品的、製薬的および／または衛生的に許容可能な媒体中に、非水性媒体中で安定剤により界面安定化された少なくとも1つのポリマーの粒子の分散物を含有させてなる組成物であって、

A) 非水性媒体が、

—ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 未満の非水性液状化合物、

—または、ハンセンの溶解スペースによる包括的溶解パラメータが 20 (MPa)

) $1/2$ 以下のモノアルコール、

—または、それらの混合物、

からなるグループから選択される少なくとも1つの非水性液状化合物からなり、

また、

B)

— (i) 非水性媒体が、少なくとも1つのシリコーン油を含有する場合、安定剤は、ポリオルガノシロキサン型の少なくとも1つのブロックおよびラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステル of the 少なくとも1つのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーからなるグループから選択され、

— (i i) 非水性媒体が、シリコーン油を含有しない場合、安定剤は、

— (a) 少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロックおよび少なくとも1つのラジカルポリマーまたはポリエーテルまたはポリエステルのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー、

— (b) $C_8 - C_{30}$ のアルコールのメタクリレートまたはアクリレート、および $C_1 - C_4$ のアルコールのメタクリレートまたはアクリレートのコポリマー、

— (c) 水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロック、およびポリエステルまたはポリエーテルまたはビニルまたはアクリルポリマーの少なくとも1つのブロック、またはそれらの混合物を含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマー；

からなるグループから選択される、

ことを特徴とする組成物にある。

本発明の他の主題は、該粒子の分散物を、化粧品用、衛生用または製薬用組成物に、およびそれらの調製に使用することにある。

本発明の利点の一つは、随意に、粒子の大きさを決定することができ、また合成中にそれらのサイズ多分散性 (size polydispersity) を変えることができることである。これは、粒子形態の顔料が使用すると、その構造により、粒子の平均

径および硬度のいずれも変化させることはできないので、不可能である。

また、本発明の他の利点は、非常に小さいサイズ、特に、ナノメートルサイズのポリマー粒子で、例えば、直径が一般的に1ミクロンより大きいミクロスフェアのような他の種類の粒子ではないポリマー粒子を得ることが可能であることである。このようなミクロンオーダーの大きさであると、それらが組成物中にある場合、および／またはそれらが皮膚に適用された場合に、ある程度粒子が目で見えてしまうという欠点と、前記分散物を含有する組成物の安定性が不十分であるといった欠点が生じる。

発明の分散物の使用の他の利点は、そこに分散されるポリマー粒子の大きさにより、透明、半透明または不透明である安定組成物を製造することができることである。

このように、発明の分散物は、非水性媒体中に、少なくとも1つの界面安定化ポリマー粒子、略球形の粒子を含有するものである。

これらの分散物は、特に、非水性媒体に、ナノ粒子のポリマーが安定して分散した形態とすることができる。ナノ粒子は、好ましくは、5～600nmの大きさであり、600nmを越えると、粒子分散の安定性が低下する。

本発明で使用されるポリマーは、如何なる性質のものであってもよい。よって、ラジカルポリマー、重縮合物または天然由来のポリマーでさせ使用することができる。ポリマーは、組成物に所望される二次的用途により、その特性に基づいて、当業者により選択することができる。これらのポリマーは、特に、架橋したものであってもよい。

よって、好ましくは、室温以下の、低いガラス転移温度(T_g)を有する、皮膜形成ポリマーを使用することができる。このようにして、支持体に適用した場合に、皮膜を形成しうる分散液が得られるが、これは、従来の無機顔料の分散物を使用した場合にはなかったものである。

また、架橋されていてもよく、非水性媒体中に、安定して分散するフィラーとして使用されうる非皮膜形成剤として使用することもできる。さらに、この使用が、発明の主題を構成する。

本発明において使用可能なポリマーは、好ましくは、平均分子量が約2000

～10000000で、ガラス転移温度が-100℃～300℃のものである。

架橋していない皮膜形成ポリマーとしては、アクリルまたはビニルのラジカルコポリマーまたはホモポリマー、好ましくは、30℃以下のガラス転移温度を有するものを挙げることができる。

使用されるポリマーのT_gを低下させるために、ポリマー分散物に、可塑剤を添加することもできる。可塑剤は、適用される分野で従来より使用されている可塑剤、特に、ポリマーの溶剤となり得る化合物から選択することができる。

非皮膜形成ポリマーとしては、ビニルまたはアクリルのラジカルコポリマーまたはホモポリマーを挙げることができ、これらは、架橋されていてもよく、好ましくは、T_gが40℃以上のもの、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、またはポリ-tert-ブチル-アクリレートである。

ポリマー分散物の非水性媒体の液状化合物は、室温で液状でなければならない。

ハンセンの溶解スペースにより包括的である包括的溶解パラメータ δ は、エリック・グラルケ (Eric A. Grulke) の、「ポリマーハンドブック」第3版、VII章、519-559頁の文献にて、次の関係：

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

[上式中、

— d_D は、分子衝突中に誘発される双極子の形成により生じるロンドンの分散力を特性付け、

— d_P は、永久双極子間の相互作用のデバイカを特性付け、

— d_H は、(水素結合、酸/塩基、供与体/受容体等の型の) 相互作用の特定の力を特性付ける]

と定義されている。

ハンセンによる3次元の溶解スペースにおける溶媒の定義は、シー・エム・ハンセン (C.M. Hansen) の「3次元の溶解パラメータ」J. Paint Technol. 39、105 (1967) の文献に記載されている。

17 (MPa)^{1/2} 以下の、ハンセンの溶解スペースによる包括的な溶解パラメータを有する非水性の液状化合物としては、液状脂肪、特に、分枝していても

よ

い、フッ化および／またはシリコン油、炭化水素、炭素をベースとしたもの、天然物または合成物の単独物または混合物から選択されうる油を挙げることができる。

これらの油としては、ポリオール、特にトリグリセリドの脂肪酸エステルにより形成される植物性油、例えば、ヒマワリ油、ゴマ油、または菜種油、または長鎖（すなわち、6～20の炭素原子を有する）のアルコールまたは酸から誘導されるエステル、特に、Rが、7～19の炭素原子を有する高級脂肪酸残基を表し、R'が、3～20の炭素原子を有する炭化水素鎖を表す、式 RCOOR' のエステル、例えば、パルミチン酸エステル、アジピン酸エステル、および安息香酸エステル、特に、アジピン酸ジイソプロピルを挙げることができる。また、炭化水素、特に、流動パラフィン、流動ワセリン、または水素化ポリイソブチレン、イソドデカン、または「ISOPARs」、揮発性のイソパラフィンを挙げることができる。

さらに、シリコン油、例えば、脂肪族および／または芳香族基で置換されていてもよく、フッ化されていてもよく、または官能基、例えば、ヒドロキシル基、チオールおよび／またはアミン基を有してもよい、ポリメチルフェニルシロキサン、およびポリジメチルシロキサン、および揮発性のシリコン油、特に環式のを挙げることができる。

また、

— 6を越える炭素原子を有する、直鎖状、分枝状または環式のエステル、

— 6を越える炭素原子を有するエーテル、

— 6を越える炭素原子を有するケトン：

から選択される、単一の溶媒、または溶媒の混合物からなる非水性媒体を使用することもできる。

20 (MPa)^{1/2} 以下の、ハンセンの溶解スペースによる包括的な溶解パラメータを有するモノアルコールという表現は、少なくとも6の炭素原子を有し、炭化水素鎖が置換基を有していない、脂肪族脂肪モノアルコールを指すものである。

と解される。発明のモノアルコールとしては、オレイルアルコール、デカノール、ドデカノール、オクタデカノール、およびリノレイル (linoleyl) アルコール

を挙げることができる。

非水性媒体は、以下に示すように、安定剤の性質および／またはポリマーを構成するモノマーの性質に基づいて、当業者により選択される。

一般的に、発明の分散物は、実施例に示す、以下の方法により調製されうる。

重合は、分散物中でなされうる。すなわち、形成されたポリマーは沈殿し、このものは、安定剤で形成されたものにより保護されている。

よって、最初のモノマー並びにラジカル開始剤を含有する混合物が調製される。この混合物は、本明細書の以下の記載中で「合成溶媒」と称される溶媒に溶解される。

選択された非水性媒体が、非揮発性のシリコーン油または炭化水素油である場合、重合は、無極性有機溶媒（合成溶媒）中で行われ、続いて炭化水素油（上記合成油との混和性を有するものでなければならない）が添加され、合成溶媒が選択的に蒸留される。

このように、合成溶媒は、最初のモノマーおよびラジカル開始剤がそこで溶解し、得られたポリマー粒子はそこに不溶であり、ポリマー粒子が形成されると、そこに沈殿するように、選択される。

特に、合成溶媒は、アルカン類、例えば、ヘプタンまたはシクロヘキサンから選択することができる。

選択した非水性媒体が揮発性の炭化水素油である場合、重合は、合成溶媒としてまた作用する該油中で直接行われる。また、モノマー、並びにラジカル開始剤はそこに溶解するものでなければならず、得られたポリマーは、そこに不溶のものでなければならない。

モノマーは、好ましくは、重合前の合成溶媒中に、5-20重量%の割合で存在している。モノマーは、全て、反応開始前に溶媒中に存在していてもよく、また、モノマーの一部が、重合反応進行中に添加されてもよい。

ラジカル開始剤は、特に、アゾビスイソブチロニトリル、または2-tert-ブチルペルオキシエチルヘキサノアートであってよい。

ポリマー粒子が重合中に形成されると、それらは、安定剤により界面安定化される。

安定化は、任意の公知の手段、特に、重合中に安定剤を直接添加することにより行われうる。

また、安定剤は、好ましくは、重合前の混合物に存在する。しかしながら、特に、モノマーが連続的に添加される場合、安定剤も連続的に添加することは可能である。

安定剤は、最初のモノマー混合物に対し、2-30重量%、好ましくは、5-20重量%使用される。

少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロック、および少なくとも1つのラジカルポリマーのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーとしては、特に、非水性媒体がシリコーンを含有する場合に使用されうる、アクリル/シリコーン型のグラフトしたコポリマーを挙げることができる。

少なくとも1つのポリオルガノシロキサン型のブロック、および少なくとも1つのポリエーテルを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーとしては、ジメチコーンのコポリオール、例えば、ダウコーニング (Dow Corning) 社から「ダウコーニング 3225C」の名称で販売されているもの、およびラウリルメチコーン、例えば、ダウコーニング社から「ダウコーニング Q2-5200」の名称で販売されているものを使用してよい。

C₁-C₄のアルコールのアクリラートまたはメタクリラート、およびC₈-C₃₀のアルコールのアクリラートまたはメタクリラートのコポリマーとしては、メタクリル酸ステアリル/メタクリル酸メチルのコポリマーを使用してよい。

水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロック、および少なくとも1つのビニルポリマーのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーとしては、連鎖状のコポリマー、特に、ポリスチ

レン／コポリ（エチレン－ブチレン）型、またはシェルケミカル（Shell Chemical）社から「ケラトン（Kraton）」の名称で販売されているような、ポリスチレン／コポリ（エチレン－プロピレン）型、またはBASF社から「ルビトール（Luvitol）H s B」の名称で販売されているような、ポリスチレン／ポリブタジエン型、またはポリスチレン／ポリイソブレン型の「ジブロック」または「トリブ

ロック」型のものを挙げるができる。

水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロック、および少なくとも1つのアクリルポリマーのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーとしては、二連または三連の、ポリイソブチレングラフトを含有し、ポリ（メタクリル酸メチル）を含有する、ポリ（メタクリル酸メチル）／ポリイソブチレンのコポリマー、またはグラフトしたコポリマーを挙げることができる。

水素化または非水素化ジエンの重合により生じる少なくとも1つのブロック、および少なくとも1つのポリエーテルのブロックを含有する、連鎖状またはグラフトしたブロックコポリマーとしては、二連または三連の、ポリオキシエチレン／ポリブタジエンまたはポリオキシエチレン／ポリイソブチレンのコポリマーを挙げることができる。

ランダムポリマーが安定剤として使用される場合、それは、考慮される合成溶媒中に溶解させるのに十分な量の基を有するものから選択される。

発明で得られた分散物は、組成物、特に、化粧品用、製薬用および／または衛生用組成物、例えば、皮膚またはセラチン物質をメイクアップする、または手入れするための組成物、または髪用組成物、または日光組成物に使用されうる。

用途により、揮発性または非揮発性油への皮膜形成または非皮膜形成ポリマー分散物の使用を選択することができる。

そして、考慮される用途により、組成物は、この種の組成物の通常の成分を含有することができる。

これらの成分としては、脂肪物質、特に、炭化水素をベースとした、および／

またはシリコーンをベースとしたペースト状の脂肪物質、ロウ類、油類、および／またはガム類、および微粉状の化合物類、例えば、顔料、フィラー、および／または真珠光沢剤を挙げることができる。

発明の組成物中に存在しうるロウとしては、炭化水素のロウ、例えば、ミツロウ；カルナウバロウ、キャンデリラロウ、オーリークリーロウ、モクロウ、コルク繊維ロウ、またはサトウキビロウ；パラフィンロウ、褐炭ロウ；微晶（microcrystalline）ロウ；ラノリンロウ；モンタンロウ；オゾケライト；ポリエチレン

ロウ；フィッシャーートロブシュの合成により得られるロウ；水素化された油、25℃で固体のグリセリドおよび脂肪エステルの単独物または混合物を挙げることができる。また、シリコーンロウを使用することもでき、このようなものとしては、ポリメチルシロキサン、アルキル、アルコキシおよび／またはエステルを挙げるができる。

発明の組成物中に存在しうる油としては、炭化水素油、例えば、流動パラフィンまたは流動ワセリン；ペルヒドロスクワレン；アララ（arara）油；アルモンド油；カロフィラム（calophyllum）油、ヤシ油、ヒマシ油、アボカド油、ホホバ油、オリーブ油または穀類胚芽（cereal germ）油；ラノリン酸、オレイン酸、ラウリル酸、またはステアリン酸のエステル；アルコール、例えば、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、またはリノレニルアルコール、イソステアリルアルコール、またはオクチルドデカノールの単独物または混合物を挙げることができる。また、シリコーン油、例えば、フェニル化されていてもよいPDMS類、例えば、フェニルトリメチコーンも挙げるができる。さらに、揮発性の油、例えば、シクロテトラジメチルシロキサン、シクロペンタジメチルシロキサン、シクロヘキサジメチルシロキサン、メチルヘキシルジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、またはイソパラフィンを使用することもできる。

顔料は、白色または有色で、無機物および／または有機物であってよい。無機顔料としては、二酸化チタン、二酸化ジルコニウムおよび二酸化セリウム、並びに、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化クロム、およびフェリックブルーを挙げるができる。有機顔料としては、カーボンブラックおよびバリウム、ストロンチウム、

カルシウムまたはアルミニウムレーキ類を挙げることができる。

真珠光沢剤は、酸化チタン、酸化鉄、天然顔料またはオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ、および着色されたチタンマイカを挙げることができる。

フィラーは、無機物または合成物で、ラメラまたは非ラメラであってよい。このようなものとしては、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、テフロン、デンプン、チタンマイカ、天然の真珠母、窒化ホウ素、中空のミクロスフェア、例えば、エクスパンセル（ノーベルインダストリー社）（Nobel Industry）、ポリトラップ（polytrap）（ダウコーニング

）およびシリコーン樹脂の微小ビーズ（microbead）（例えば、東芝のトスパール（Tospearl））を挙げることができる。

また、組成物は、化粧品分野で通常使用される任意の添加剤、例えば、酸化防止剤、香料、精油、防腐剤、化粧品用活性剤、保湿剤、ビタミン類、必須脂肪酸、スフィンゴセリル（sphingoceryls）、サンスクリーン剤、界面活性剤、脂溶性のポリマー、例えば、ポリアルキレン、特に、ポリブテン、ポリアクリレート、および脂肪物質と融和性のあるシリコーンポリマーを含有してもよい。当業者であれば、考慮される添加により、発明の組成物の有利な特性が、全くまたは実質的に悪影響を受けないように考慮して、添加可能な化合物、および／またはそれらの量を留意して選択することは明らかである。

発明の組成物は、化粧品用、衛生用または製薬用組成物に通常の任意の許容可能な形態でありうる。

特に、発明の組成物は、水中油型または油中水型のエマルション、ローション、フォーム、またはスプレーの形態であってよい。

本発明の好ましい用途としては、特に：

一 髪用製品の分野（洗浄、手入れまたは髪美容）において、発明の組成物は、特に、スタイリング用またはトリートメント用の、ゲル、またはローション、コンディショナー、シャンプー、フォーム、エアゾール、または髪の固定、整髪、またはセッティング用のローションまたはラッカーであり、この場合、髪用組成物は、好ましくは、シリコーン油中に、架橋したポリマー分散物を含有す

るものであり、

— メークアップ製品の分野において、組成物は、特に、まつげのメイクアップ用に、マスカラ、またはアイライナーであり；棒状口紅またはリップグロス、またはファンデーションである。

以下、実施例にて、発明をより詳細に例証する。

実施例1

n-ヘプタン360gと、ケラトン G1701（シエル）の名称で販売されている、ポリスチレン／コポリ（エチレン－プロピレン）のジブロックコポリマー型の連鎖状の安定化したポリマー15gとを混合する。

分散溶液を得るために、混合物を少なくとも3時間、約60℃で加熱する。

25℃で、19gのメタクリル酸メチル、1gのエチレングリコールジメタクリレート、0.4gの2-tert-ブチルペルオキシエチル－ヘキサノアート [アクゾ (Akzo) 社のトリゴノックス (Trigonox) 21S]、および5gのヘプタンを、混合物に添加する。

窒素下にて、混合物を75℃で、少なくとも3時間加熱する。

ついで、76gのメタクリル酸メチル、4gのエチレングリコールジメタクリレート、1.6gの2-tert-ブチルペルオキシエチル－ヘキサノアート（アクゾ社のトリゴノックス 21S）、および80gのヘプタンの混合物を、75℃で、1.5時間かけて添加する。

添加の終わりに、混合物を85℃で4時間加熱し、5gのヘプタンに、1gのトリゴノックスを溶解させたものを添加し、混合物を85℃で、さらに7時間加熱する。

固体含有量が18.6重量%の、ミルク状の外観の安定した分散物が得られる。

。

コールター N4 SD機で、準弾性光散乱により測定した粒子径の結果を以下に示す：

- ・平均粒子径：160nm
- ・多分散性：0.1未満

50 gの分散物を、28.5 gの非揮発性流動パラフィンとともに、上述したヘプタンに混合する。ヘプタンは、ロータリーエバポレーターを使用して、選択的に蒸発させる。

このようにして、ミルク状の外観の安定した分散物が得られる。このものは、流動パラフィンに、エチレングリコールジメタクリラートと架橋したポリメチルメタクリラートを含有するもので、固体含有量は25重量%である。

実施例 2

ヘプタンに代えて、分枝状で揮発性の流動パラフィン [エクスエキソン (Exxon) 社のイソパー (Isopar) L] を使用した他は、実施例1と同様の方法で、該流動パラフィン イソパーLに、エチレングリコールジメタクリラートと架橋した

ポリメチルメタクリラートが入った分散物を調製した。

このようにして、固体含有量が19重量%で、平均粒子径が159 nm (多分散性: 0.05) の安定した分散物が得られる。

実施例 3

20 gの分散物を、16.2 gのシクロテトラジメチルシロキサン (揮発性のシリコーン油) とともに、上述したイソパーに混合する。

このようにして、エチレングリコールジメタクリラートと架橋したポリメチルメタクリラートを3.8 g、揮発性の流動パラフィンを16.2 g、および揮発性のシリコーン油を16.2 g含有してなる、ミルク状の外観を有する安定した分散物が得られる。

実施例 4

20 gの分散物を、16.2 gのC₁₂-C₁₅の安息香酸アルキル [ウィトコ (Witco) 社のフィンソルブ (Finsolv) TN] とともに、実施例2のイソパーに混合する。

このようにして、エチレングリコールジメタクリラートと架橋したポリメチルメタクリラートを3.8 g、揮発性の流動パラフィンを16.2 g、および揮発性のエステルを16.2 g含有してなる、ミルク状の外観を有する安定した分散

物が得られる。

実施例 5

n-ヘプタン360gと、ケラトン G1701 (シエル) の名称で販売されている、ポリスチレン/コポリ (エチレン-プロピレン) のジブロックコポリマー型の連鎖状の安定したポリマー15gとを混合する。

分散溶液を得るために、混合物を少なくとも3時間、約60℃で加熱する。

25℃で、20gのメタクリル酸メチル、0.4gの2-tert-ブチルペルオキシエチル-ヘキサノアート、および5gのヘプタンを、混合物に添加する。

窒素下にて、混合物を75℃で、少なくとも3時間加熱する。ついで、80gのアクリル酸メチル、1.6gの2-tert-ブチルペルオキシエチル-ヘキサノアート、および80gのヘプタンの混合物を、75℃で、1.5時間かけて添加する。

添加の終わりに、混合物を85℃で4時間加熱し、5gのヘプタンに、1gのトリゴノックスを溶解させたものを添加し、混合物を85℃で、さらに7時間加熱する。

固体含有量が19重量%の、ミルク状の外観の安定した分散物が得られる。

コールター N4 SD機で、準弾性光散乱により測定した粒子径の結果を以下に示す：

- ・平均粒子径：230nm
- ・多分散性：0.1未満

50gの分散物を、28.5gの非揮発性流動パラフィンとともに、上述したヘプタンに混合する。ヘプタンは、ロータリーエバポレーターを使用して、選択的に蒸発させる。

このようにして、ミルク状の外観の安定した分散物が得られる。このものは、非揮発性の流動パラフィンに、ポリメチル-アクリレート ($T_g = 10^\circ\text{C}$) を含有するもので、固体含有量は25重量%である。

実施例 6

ヘプタンに代えて、分枝状で揮発性の流動パラフィン [エクスエキソン社のイ

ソパー L]を使用した他は、実施例5と同様の方法で、該流動パラフィン イソソパー Lに、ポリメチルアクリラートが入った分散物を調製した。

このようにして、固体含有量が20重量%で、平均粒子径が197 nm (多分散性: 0.06) の安定した分散物が得られる。

この分散物は皮膜形成剤であり、乾燥後に連続した透明な皮膜が得られる。

実施例7

イソドデカン360 gと、ケラトン G1701 (シェル) の名称で販売されている、ポリスチレン/コポリ (エチレン-プロピレン) のジブロックコポリマー型の連鎖状の安定したポリマー15 gとを混合する。

分散溶液を得るために、混合物を少なくとも3時間、約60℃で加熱する。

25℃で、48 gのアクリル酸メチル、5 gのアクリル酸ブチル、3 gのアクリル酸、0.4 gの2-tert-ブチルペルオキシエチル-ヘキサノアート (アクゾ社のトリゴノックス 21 S)、および5 gのイソドデカン、混合物に添加する。

窒素下にて、混合物を75℃で、少なくとも3時間加熱する。

ついで、48 gのアクリル酸メチル、20 gのアクリル酸ブチル、12 gのアクリル酸、1.6 gのトリゴノックス 21 S、および80 gのイソドデカンの混合物を、75℃で、1.5時間かけて添加する。

添加の終わりに、混合物を85℃で4時間加熱し、5 gのイソドデカンに、1 gのトリゴノックス 21 Sを溶解させたものを添加し、混合物を85℃で、さらに7時間加熱する。

固体含有量が20.5重量%の、安定した分散物が得られる。

コールター N4 SD機で、準弾性光散乱により測定した粒子径の結果を以下に示す:

- ・平均粒子径: 175 nm
- ・多分散性: 0.1未満

このようにして得られた分散物100 gに、3.2 gの2-アミノ-2-メチルプロパノールを添加し、ついで、混合物を1時間攪拌した。さらに、2.7 g

のグリセロールを添加し、ついで、混合物を5時間攪拌した。

安定した均質な分散物が得られた。分散物の媒体は清澄であり、グリセロールがポリマー粒子中に導入されていることを示している。

実施例 8

n-ヘプタン255gと、ダウコーニング社からダウコーニング 3225Cの名称で販売されているジメチコーン-コポリオール（シリコーン安定剤）150gとを混合した。

混合物を60℃で加熱し、ついで、19gのメタクリル酸メチル、1gのアクリル酸、0.4gの2-tert-ブチルペルオキシエチル-ヘキサノアート（アクゾ社のトリゴノックス 21S）、および10gのヘプタンを添加した。

窒素下にて、混合物を75℃で、3時間加熱した。ついで、76gのメタクリル酸メチル、4gのメタクリル酸、1.6gのトリゴノックス 21S、および50gのヘプタンの混合物を、75℃で、1.5時間かけて添加した。混合物を放置し、75℃で8時間反応させた。

このようにして、ミルク状の外観で、固体含有量が17.7%の安定した分散物が得られた。

コールター N4 SD機で、準弾性光散乱により測定した粒子径の結果を以下に示す：

- ・平均粒子径：360nm
- ・多分散性：0.1未満

ついで、50gの得られた分散物を、30gのジメチルシクロペンタシロキサンと混合し、さらにヘプタンを、選択的に蒸発させた。

このようにして、安定した分散物が得られた。

実施例 9

出発混合物を、ヘプタン130gと、安定剤としてダウコーニング社から「ダウコーニング 5200」の名称で販売されているラウリル-メチコーン-コポリオール17.7gからなる混合物を使用した他は、実施例8と同様の方法で、ポリマー分散物を調製した。このようにして、安定した粒子分散物が得られた。

コールター N4 SD機で、準弾性光散乱により測定した粒子径の結果を以下に示す：

- ・平均粒子径：350nm
- ・多分散性：0.1未満

実施例10：シワ防止用クリーム

以下の組成を有する水中油型のエマルションを調製した：

油相

ートリステアリン酸ソルビタン	0.9g
ーモノステアリン酸グリセリル	3.0g
ーアブリコット油	2.0g
ー水素化ポリイソブチレン	4.0g
ー40molのエチレンオキシドを含有するポリ エチレングリコールステアラート	2.0g
ー実施例2の分散物	7.0g

水相

ー40%の活性物質を含有する逆エマルション中の
ポリアクリルアミド [セピック (Seppic) 社の

セピゲル (Sepigel) 305]	0.9g
ー金属イオン封鎖剤	0.05g
ー防腐剤	0.5g
ーグリセロール	3.0g
ー水	全体を100gとする量

ホモジナイザーを使用して攪拌しながら、油相を水相に分散させた。このようにして、シワ防止用クリームとして使用される水中油型のエマルションを得た。

実施例11

以下の組成を有するエマルションを調製する：

油相

ージイソステアリン酸ジグリセリル	2.0g
------------------	------

ーラウリルメチコーンーコポリオール (ダウコーニング Q2-5200)	2.0 g
ー流動ワセリン	1.0 g
ーシクロメチコーン	21 g
ー実施例1の分散物	4.0 g
水相	
ー硫酸マグネシウム	1.0 g
ーメチルパラベン (methylparaben)	0.25 g
ークロルフェネシン (chlorphenesin)	0.3 g
ー水	全体を100 gとする量

製法は、実施例10と同様の方法で行う。

実施例12：油中水型のエマルジョン

以下の組成を有するエマルジョンを調製する：

A相

ーステアリン酸	0.4 g
ー40molのエチレンオキシドを含有するポリ エチレングリコールステアレート	3.5 g
ーセチルアルコール	3.2 g
ーモノー、ジーおよびトリステアリン酸グリセリ ルの混合物	3.0 g
ーミリスチン酸ミリスチル	2.0 g
ーミリスチン酸イソプロピル	7.0 g
ー実施例5の分散物	8.0 g

B相

ーシクロペンタジメチルシロキサン	5.0 g
------------------	-------

C相

ーグリセロール	3.0 g
ー防腐剤	0.2 g

—水 全体を100gとする量

A相の成分を80℃で溶解する。混合物が透明になったとき、温度を65℃まで下げ、B相を添加する。温度を65℃に維持する。

C相の成分を85℃-90℃で溶解し、ついで、温度を65℃にする。A相とB相の混合物をC相に注ぎ、得られた混合物を攪拌して、室温まで冷却する。

毎日、UVの有害な影響から皮膚を保護し、シワおよびコジワの形成を防止する、白色の手入れ用クリームが得られる。

実施例13

以下の組成を有する顔用ゲルを調製する：

—パルミチン酸イソプロピル	10 g
—ワセリン（ロウ）	5 g
—変性ヘクトライト（hectorite）（クレー）	0.15 g
—オゾケライト（クレー）	5 g
—オキシエチレン化されたセプタオレイン酸ソル	5 g
ビタン（sorbitan septaoleate）（40EO）	
—実施例6の分散物（固体含有量 25%）	75 g

良好な化粧品特性を有するゲルが得られる。

実施例14

以下の組成を有する手入れ用の油を調製する：

—実施例4の分散物	70 g
—ホホバ油	15 g
—大豆油	15 g

ボディまたは顔に適用することのできる手入れ用の油が得られる。

実施例15

以下の手順により、髪の固定用組成物を調製した：

50gの実施例5の分散物と、7.5gの非揮発性の流動パラフィンを、50gの実施例1で得られた分散物に添加した。

この混合物を、ポンプ式のディスペンサー容器に入れた。

製品を、髪に小滴の形態でスプレーした。乾燥後、製品は、髪に良好に付着し、ヘアスタイルは保持され、堅く固定される。

製品は、ブラッシングにより、容易く除去される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PL/FR 96/00929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/035 A61K7/48 A61K7/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 502 769 (OREAL) 9 September 1992 see claims ---	1-21
A	EP,A,0 485 394 (OREAL) 20 May 1992 see claims ---	1-21
A	EP,A,0 409 690 (EXSYMOL S A M) 23 January 1991 see claims ---	1-21
A	EP,A,0 447 286 (OREAL) 18 September 1991 see claims ---	1-21
A	GB,A,1 202 796 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 19 August 1970 see the whole document ---	1-21
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 September 1996		Date of mailing of the international search report 19. 09. 96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Henry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00929

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 22, 27 November 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 185917h, page 363; XP002013313 cited in the application see abstract & JP,A,78 094 041 (KOBAYASHI KOSE CO,LTD) 17 August 1978	1-21
A	--- WO,A,95 09874 (LVMH RECHERCHES) 13 April 1995 cited in the application see claims -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00929

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0502769	09-09-92	FR-A- 2673372	04-09-92
		AT-T- 136771	15-05-96
		CA-A- 2061952	29-08-92
		DE-D- 69209877	23-05-96
		ES-T- 2085582	01-06-96
		JP-A- 5201826	10-08-93
		US-A- 5223559	29-06-93
EP-A-0486394	20-05-92	FR-A- 2669222	22-05-92
		AT-T- 113467	15-11-94
		AU-B- 652391	25-08-94
		AU-A- 8787891	21-05-92
		CA-A- 2055570	16-05-92
		DE-D- 69104957	08-12-94
		DE-T- 69104957	04-05-95
		ES-T- 2064957	01-02-95
EP-A-0409690	23-01-91	JP-A- 4266808	22-09-92
		FR-A- 2649888	25-01-91
		DE-D- 69003201	14-10-93
		DE-T- 69003201	31-03-94
		ES-T- 2060102	16-11-94
		JP-A- 3063210	19-03-91
EP-A-0447286	18-09-91	US-A- 5264207	23-11-93
		FR-A- 2658720	30-08-91
		AT-T- 106231	15-06-94
		AU-B- 636202	22-04-93
		AU-A- 7193591	29-08-91
		CA-A- 2037226	29-08-91
		DE-D- 69102170	07-07-94
		DE-T- 69102170	08-09-94
		ES-T- 2054454	01-08-94
		JP-A- 4211604	03-08-92
GB-A-1202796	19-08-70	US-A- 5219561	15-06-93
		NONE	
WO-A-9509874	13-04-95		
		FR-A- 2710646	07-04-95
		EP-A- 0721472	17-07-96